

Rec'd PCTPTO 14 JUL 2004  
Rec'd PCTPTO 14 JUL 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月7日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/064536 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/00, C08K 3/04, 5/00 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野寺 明夫  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00760 (NODERA, Akio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市  
姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP).  
(22) 国際出願日: 2003年1月28日 (28.01.2003) (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒  
105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3丁目 2番 2号 プ  
(25) 国際出願の言語: 日本語 リヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, US.  
(30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
特願2002-021023 2002年1月30日 (30.01.2002) JP CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
特願2002-021024 2002年1月30日 (30.01.2002) JP NL, PT, SE, SI, SK, TR).  
特願2002-350850 2002年12月3日 (03.12.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油  
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一丁目  
6番 1号 Tokyo (JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTI-  
CLE THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物およびポリカーボネート樹脂組成物並びにその成形体

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition which comprises 20 to 99.95 wt.% thermoplastic resin (A) and 0.05 to 20 wt.%  
carbon nanotubes (B) and contains, per 100 parts by weight of the sum of ingredients (A) and (B), 0.05 to 30 parts by weight of a  
flame retardant (C) and 0 to 2 parts by weight of a polyfluoroolefin resin. The flame retardant preferably is a phosphorus compound.  
The thermoplastic resin preferably contains an aromatic polycarbonate/polyorganosiloxane copolymer as part thereof.

(57) 要約:

本発明は、(A) 熱可塑性樹脂 20～99.95質量%および(B)  
カーボンナノチューブ 0.05～20質量%からなり、(A) および  
(B) の合計量 100質量部に対して、(C) 難燃剤 0.05～30質量  
部およびポリフルオロオレフィン樹脂 0～2質量部を配合してなる熱可塑  
性樹脂組成物である。

難燃剤としては、リン系化合物が好ましく、熱可塑性樹脂の一部として  
は、芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体が好ま  
しい。

WO 03/064536 A1

BEST AVAILABLE COPY

## 明 細 書

熱可塑性樹脂組成物およびポリカーボネート樹脂組成物並びにその成形体

### 技術分野

本発明 1 は、新規な熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、熱可塑性樹脂、カーボンナノチューブおよび難燃剤などからなる難燃性、衝撃性、導電性および成形外観などに優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

また、本発明 2 は、新規な熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、熱可塑性樹脂、カーボンナノチューブおよびリン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物およびイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物からなる難燃性、衝撃性、導電性および成形外観などに優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

さらに、本発明 3 は、新規なポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体およびカーボンナノチューブなどからなる難燃性、衝撃性、導電性および成形外観などに優れたポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

また、上記各樹脂組成物の成形体に関するものである。

### 背景技術

近年、エレクトロニクス技術の発展により、情報処理装置および電子事務機器が急速に普及しつつある。

電子機器の普及に伴い、電子部品から発生するノイズが周辺機器に影響を与える電磁波障害、静電気による誤作動などのトラブルが増加し、大きな問題となりつつある。

これらの問題の解決のため、導電性や制電性に優れた材料が要求されている。

従来より、導電性の低い高分子材料に導電性フィラーなどを配合した導電性高分子材料が広く利用されている。

導電性フィラーとしては、金属繊維、金属粉末、カーボンブラックおよび炭素繊維などが一般に用いられているが、金属繊維および金属粉末を導電性フィラーとして用いると、優れた導電性付与効果はあるが、耐蝕性に劣り、機械的強度が得難い欠点がある。

カーボンブラックを導電性フィラーとして用いる場合、少量の添加で高い導電性が得られるケッチェンブラック、バルカンXC72およびアセチレンブラックなどの導電性カーボンブラックが用いられているが、これらは、樹脂への分散性が不良である。

カーボンブラックの分散性が樹脂組成物の導電性に影響するため、安定した導電性を得るには独特の配合並びに混合技術が必要とされる。

また、炭素繊維を導電性フィラーとして使用する場合、一般の補強用炭素繊維により、所望の強度、弾性率を得ることができるが、導電性を付与するには高充填を必要とし、樹脂本来の物性が低下する。

さらに、複雑な形状の成形品を得ようとする場合、導電性フィラーの片寄りが生じるため、導電性にバラツキが発生し、満足できない。

炭素繊維では、繊維径の細い方が同量の繊維を添加した場合、樹脂と繊維間の接触面積が大きくなるため導電性付与に優れることが期待される。

特表昭62-500943号公報には、優れた導電性を有する極細炭素フィブリルが開示されている。

しかし、樹脂と混合した場合、樹脂への分散性に劣り、成形品表面外観が損なわれ、満足できるものではない。

また、樹脂を着色する場合、公知の顔料用カーボンブラックを着色剤と

して用いる場合、黒色を発現させるには多量に用いる必要があり、樹脂への分散性および成形品の表面外観の点で問題がある。

特開平 3-74465 号公報にも、極細炭素フィブリルを添加する方法が開示されているが、極細炭素フィブリルが及ぼす難燃性については記載がなく、さらに、難燃剤との併用効果については全く記載されていない。

しかも、開示された方法では難燃性が不十分であり、高い難燃性を必要とする製品には使用することができない。

また、炭素フィブリルの分散に問題があり、導電性を向上するためには添加量を増加する必要がある。

特開平 4-268362 号公報には、ポリカーボネートポリジメチルシロキサン共重合体（PC-PDMS）に導電性カーボンを添加する方法が開示されているが、カーボンブラックを使用しているため、導電性に限度があり、カーボンの脱落など使用時に問題になることもある。

さらに難燃性に対しては何の記載もない。

本発明は、このような状況下でなされたものである。

本発明 1 は、成形品の外観が良好で、機械的強度が向上した導電性のある難燃性熱可塑性樹脂組成物および該組成物の成形品を提供することを課題とするものである。

本発明 2 は、成形体の外観が良好で、機械的強度が向上した難燃性の高い導電性熱可塑性樹脂組成物および該組成物の成形体を提供することを課題とするものである。

本発明 3 は、成形体の外観が良好で、機械的強度が向上した難燃性の高い導電性ポリカーボネート樹脂組成物および該組成物の成形体を提供することを課題とするものである。

### 発明の開示

本発明者は、上記課題について鋭意検討を行った結果、熱可塑性樹脂に、カーボンナノチューブ、難燃剤および必要に応じ、ポリフルオロオレフィン樹脂を配合することにより、難燃性を付与した高衝撃導電性材料が得られることを見出した。

さらに、検討を進め、ポリカーボネート系材料については、カーボンナノチューブと難燃剤の相乗効果により高い難燃性が発現することを見出した。

また、成形性や機械的強度を保持し、カーボンナノチューブの構造や純度を選択することにより、従来技術に比較して、少ない添加量で導電性を付与することが可能となり、本発明 1 を完成するに至った。

すなわち、本発明 1 は、(A) 熱可塑性樹脂 80～99.95 質量%および (B) カーボンナノチューブ 0.05～20 質量%からなる、(A) 成分および (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(C) 難燃剤 0.05～30 質量部およびポリフルオロオレフィン樹脂 0～2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

また、本発明者は、熱可塑性樹脂に、カーボンナノチューブ、リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物およびイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物を配合することにより、難燃性を付与した高衝撃導電性材料が得られることを見出した。

さらに、検討を進め、ポリカーボネート系材料については、カーボンナノチューブとリン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物およびイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物との相乗効果により高い難燃性が発現することを見出した。

また、成形性や機械的強度を保持し、カーボンナノチューブの構造や純度を選択することにより、従来技術に比較して、少ない添加量で導電性を

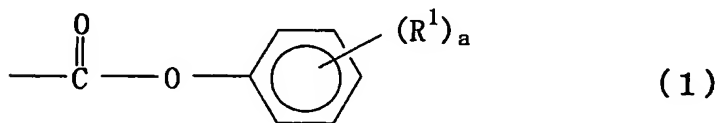
付与することが可能となり、本発明 2 を完成するに至った。

すなわち、本発明 2 は、(A) 熱可塑性樹脂 80～99.9 質量%および (B) カーボンナノチューブ 0.1～20 質量%からなる、(A) 成分および (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(D) リン系化合物（すなわち、リン系難燃剤）、フェノール系化合物（すなわち、フェノール系難燃剤）、エポキシ系化合物（すなわち、エポキシ系難燃剤）およびイオウ系化合物（すなわち、イオウ系難燃剤）から選ばれる一種以上の化合物（難燃剤）0.005～2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

さらに、本発明者は、芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体に、カーボンナノチューブおよび必要に応じ、芳香族ポリカーボネート樹脂および／またはポリテトラフルオロエチレン樹脂を配合することにより、難燃性を付与した高衝撃導電性材料が得られることを見出した。

さらに、検討を進め、ポリカーボネート系樹脂については、芳香族ポリカーボネート樹脂ーポリオルガノシロキサン共重合体が難燃性と少量のカーボンナノチューブ量で導電性が得られることを見出すとともに、成形性や機械的強度が向上し、また、カーボンナノチューブの構造や純度を選択することにより、従来技術に比較して、さらに少ない添加量で導電性を付与することが可能となり、本発明 3 を完成するに至った。

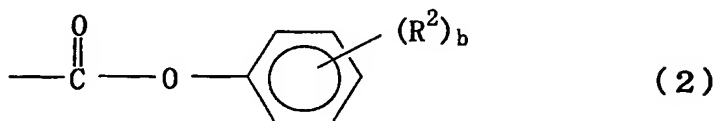
すなわち、本発明 3 は、(A1) 一般式 (1)



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数 10～35 のアルキル基を示し、 $a$  は 0～5 の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 0.1～99.9 質量%、

(A2) 一般式 (2)



(式中、 $\text{R}^2$ は炭素数 1～35 のアルキル基を示し、 $b$ は 0～5 の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂 0～99.8 質量%、

(B) カーボンナノチューブ 0.1～30 質量%からなり、(A1) 成分、(A2) 成分および (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(E) ポリテトラフルオロエチレン樹脂 0～2 質量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

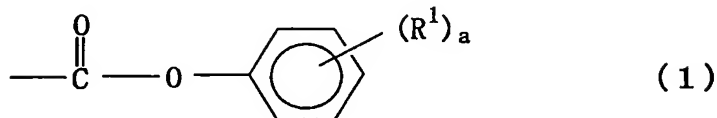
以上を総合すると、本発明は、

1. (A) 熱可塑性樹脂 80～99.95 質量%および (B) カーボンナノチューブ 0.05～20 質量%からなる、(A) 成分および (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(C) 難燃剤 0.05～30 質量部およびポリフルオロオレフィン樹脂 0～2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

2. (A) 熱可塑性樹脂 80～99.9 質量%および (B) カーボンナノチューブ 0.1～20 質量%からなる、(A) 成分および (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(D) リン系化合物 (すなわち、リン系難燃剤)、フェノール系化合物 (すなわち、フェノール系難燃剤)、エポキシ系化合物 (すなわち、エポキシ系難燃剤) およびイオウ系化合物 (すなわち、イオウ系難燃剤) から選ばれる一種以上の化合物 (難燃剤) 0.00

5～2質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

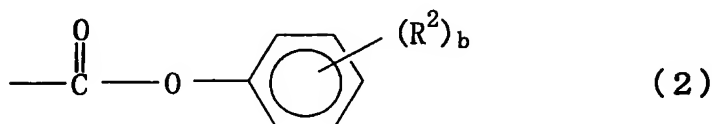
3. (A1) 一般式(1)



(式中、 $R^1$ は炭素数1～35のアルキル基を示し、 $a$ は0～5の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体0.1～99.9質量%、

(A2) 一般式(2)



(式中、 $R^2$ は炭素数1～35のアルキル基を示し、 $b$ は0～5の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂0～99.8質量%、

(B) カーボンナノチューブ0.1～30質量%からなり、(A1)成分、(A2)成分および(B)成分の合計量100質量部に対して、(E)ポリテトラフルオロエチレン樹脂0～2質量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

4. 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である上記1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. 熱可塑性樹脂が、2種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイである上記1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. ポリマーアロイが、ポリカーボネート樹脂およびスチレン系樹脂から



なる上記 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が 20 質量%以下で、直径が 0.5 ~ 120 nm、長さが 500 nm 以上である上記 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする上記 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. 難燃剤が、塩素原子および臭素原子を含まないことを特徴とする上記 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10. 難燃剤が、リン系難燃剤および／またはシリコン系難燃剤である上記 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

11. 上記 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物の成形品。

12. 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である上記 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

13. 熱可塑性樹脂が、2 種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイである上記 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

14. ポリマーアロイが、ポリカーボネート樹脂およびスチレン系樹脂からなる上記 13 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

15. カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が 20 質量%以下で、直径が 0.5 ~ 120 nm、長さが 500 nm 以上である上記 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

16. カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする上記 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

17. リン系化合物が、亜リン酸エステルであることを特徴とする上記 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

18. 上記 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物の成形体。

19. 芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のポリ

オルガノシロキサンが、ポリジメチルシロキサン（PDMS）骨格である上記 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20. ポリジメチルシロキサン（PDMS）の含有量が 0.1～10 質量%である上記 19 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

21. 芳香族ポリカーボネート樹脂の分子末端が炭素数 10～35 のアルキル基である上記 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

22. カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が 20 質量%以下で、直径が 0.5～120 nm、長さが 500 nm 以上である上記 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

23. カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする上記 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

24. 上記 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体に関するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明 1 および 2 の熱可塑性樹脂組成物の（A）熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂（PET、PBT など）、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂およびポリアミドエラストマーなどが挙げられる。

ポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。

通常、2価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。

すなわち、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法または熔融法、すなわち、2価フェノールとホスゲンの反応、2価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなど、またはこれらのハロゲン置換体などが挙げられる。

特に、好ましい2価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。

また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホーメートなどであり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。

この他、2価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコールなどが挙げられる。

これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(オ-クレゾール)などがある。

また、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

また、本発明1および2に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、またはこの共重合体を含むポリカーボネート樹脂であってもよい。

また、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。

また、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

本発明1および2において用いられるポリカーボネート樹脂は、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000~100,000のものが好ましく、特に14,000~40,000のものが好適である。

スチレン系樹脂としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのモノビニル系芳香族単量体20~100重量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体0~60重量%、およびこれらと共重合可能なマレイミド、(メタ)アクリル酸メチルなどの他のビニル系単量体0~50重量%からなる単量体または単量体混合物を重合して得られる重合体が挙げられる。

これらの重合体としては、ポリスチレン（GPPS）、アクリロニトリルースチレン共重合体（AS樹脂）などがある。

また、スチレン系樹脂としては、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく利用できる。

このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系単量体がゴムにグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。

ゴム変性スチレン系樹脂としては、例えば、ポリブタジエンなどのゴムにスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したMBS樹脂などがあり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。

上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび／またはメタクリレートを含むゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム（SBS）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴムなどを挙げることができる。

このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。

ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン（例えば、1，2-ビニル結合を1～30モル%、1，4-シス結合を30～42モル%含有するもの）、高シスポリブタジエン（例えば、1，2-ビニル結合を20モル%以下、1，4-シス結合を78モル%以上含有するもの）のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

好ましい熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂、メタクリル酸メチルー

スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル-エチレン/プロピレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-n-ブチルアクリレート-スチレン樹脂、メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン樹脂およびシンジオタクチックポリスチレン樹脂などが挙げられる。

さらに、2種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイを用いても良い。

特に、ポリカーボネート樹脂/アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂/耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂/ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド樹脂/耐衝撃性ポリスチレン樹脂などのポリマーアロイが好ましい。

ポリマーアロイを用いる場合、衝撃強度向上のため、エラストマーを添加しても良い。

エラストマーとしては、スチレン-(1-ブテン)-スチレントリブロック共重合体(SBS)およびスチレン-(エチレン/1-ブテン)-スチレントリブロック共重合体(SEBS)などのスチレン系やオレフィン系エラストマー、さらには、MBSおよびメタクリル酸メチル-アクリロニトリル-スチレン樹脂MASのようなコアシェル型エラストマーが好ましい。

本発明1の熱可塑性樹脂の配合量は、80～99.95質量%であり、好ましくは85～99.7質量%である。

配合量を80質量%以上により、成形品外觀が良好で機械的強度を保持した高い導電性を持つ特性が得られる。

しかし、配合量が99.95質量%を超えると十分な導電性が得られない。

本発明2の熱可塑性樹脂の配合量としては、80～99.9質量%であ

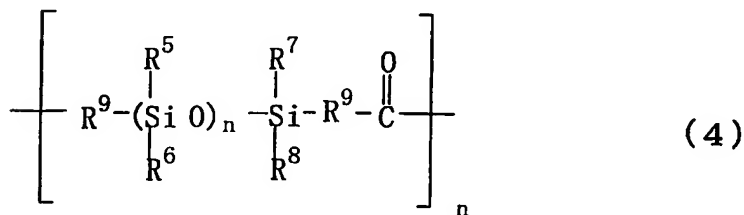
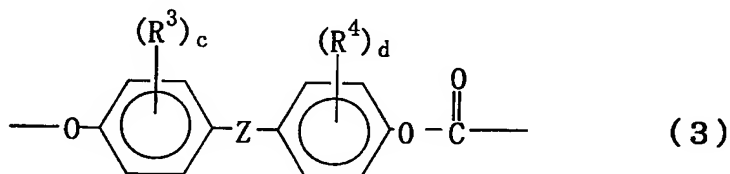
り、好ましくは85～99.7質量%である。

配合量を80質量%以上にすることにより、成形品外観が良好で機械的強度を保持した高い導電性を持つ特性が得られる。

しかし、配合量が99.9質量%を超えると十分な導電性が得られない。

本発明3のポリカーボネート樹脂組成物において、(A1)一般式(1)で表わされる芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体としては、例えば、特開昭50-29695号公報、特開平3-292359号公報、特開平4-202465号公報、特開平8-81620号公報、特開平8-302178号公報および特開平10-7897号公報に開示されている共重合体を挙げることができ、 $R^1$ は炭素数1～35のアルキル基であり、直鎖状のものでも分岐状のものでもよく、結合の位置は、p位、m位、o位のいずれもよいがp位が好ましい。

芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は、好ましくは、一般式(3)で表される構造単位からなる芳香族ポリカーボネート部と一般式(4)で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサン部を分子内に有する共重合体を挙げることができる。



ここで、 $R^3$ および $R^4$ は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し、同一でも異なってもよい。

$R^5 \sim R^8$ は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し、好ましくはメチル基である。 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

$R^9$ は脂肪族または芳香族を含む有機残基を示し、好ましくは、*o*-アリルフェノール残基、*p*-ヒドロキシスチレン残基またはオイゲノール残基である。

Zは単結合、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数1～20のアルキリデン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基または炭素数5～20のシクロアルキリデン基、あるいは $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合を示す。

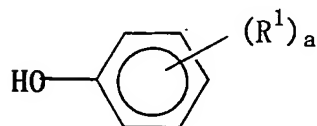
好ましくは、イソプロピリデン基である。

cおよびdは0～4の整数で、好ましくは0である。

nは1～500の整数で、好ましくは5～200である。

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、例えば、予め製造された芳香族ポリカーボネート部を構成する芳香族ポリカーボネートオリゴマー（以下、PCオリゴマーと略称する。）と、ポリオルガノシロキサン部を構成する末端に*o*-アリルフェノール基、*p*-ヒドロキシスチレン基、オイゲノール残などの反応性基を有するポリオルガノシロキサン（反応性PORS）とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルムなどの溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、第三級アミン（トリエチルアミンなど）や第四級アンモニウム塩（トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなど）を用い、

一般式（5）



(5)



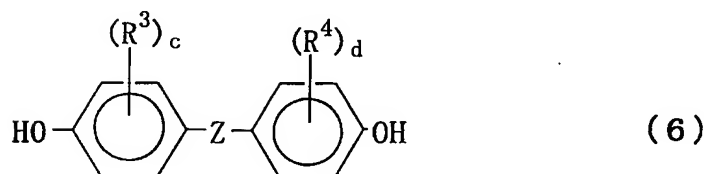
(式中、 $R^1$ 、 $a$  は前記と同じである。)

で表されるフェノール化合物からなる一般の末端停止剤の存在下、界面重縮合反応することにより製造することができる。

上記の末端停止剤としては、具体的には、例えば、フェノール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-tert-オクチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-ノニルフェノール、*p*-tert-アミルフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノールなどを挙げることができる。

なかでも、環境問題からハロゲンを含まない化合物が好ましい。

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造に使用されるPCオリゴマーは、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中で、一般式(6)



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Z$ 、 $c$  および  $d$ 、前記と同じである。)

で表される二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、または二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

一般式(6)で表される二価フェノールとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル；1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,

1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどを挙げることができる。

なかでも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。

これらの二価フェノールはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートを挙げることができる。

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造に供されるPCオリゴマーは、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーであってもよく、また二種以上を用いたコポリマーであってもよい。

さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

その場合、分岐剤(多官能性芳香族化合物)として、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)などを使用することができる。

(A1) 成分の芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、上記のように製造することができるが、一般に芳香族ポリカーボネートが副生し、芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含む芳香族ポリカーボネート樹脂として製造され、全体の粘度平均分子量は10,000~40,000が好ましく、さらに好ましくは12,000~30,000である。

また、ポリオルガノシロキサンの割合は(A1)成分を含むポリカーボネート樹脂全体の0.5~10質量%であることが好ましい。

なお、上記の方法によって製造される重合体は、実質的に分子の片方または両方に一般式(1)で表される末端基を有するものである。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、一般式(1)の芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の含有量は、0.1~99.9質量%である。

含有量を、0.1質量%以上とすることにより、難燃性が向上し、さらにカーボンナノチューブの分散性が向上するため、導電性が上昇する。

含有量を、99.9質量%以下にすることにより、耐熱性、剛性および一般式(2)で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を配合した場合の相溶性が十分となる。

また、芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサンシロキサン量は、共重合体に対して0.1~10質量%、好ましくは0.3~5質量%である。

ポリオルガノシロキサンシロキサン量を0.1質量%以上にすると、難燃性および耐衝撃性が向上する。

10質量%以下にすることにより、耐熱性および難燃性が向上する。

ポリオルガノシロキサンシロキサンは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)が特に好ましい。

本発明 3 のポリカーボネート樹脂組成物の (A 2) 一般式 (2) で表わされる芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、10,000～40,000 が好ましく、さらに好ましくは 12,000～30,000 である。

一般式 (2) において、 $R^2$  は炭素数 1～35 のアルキル基であり、直鎖状のものでも分岐状のものでもよい。

また、結合の位置は、p 位、m 位、o 位のいずれもよいが p 位が好ましい。

この一般式 (2) の芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、トリエチルアミンなどの触媒と特定の末端停止剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、または二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、前記の一般式 (6) で表される化合物と同じものでもよく、また異なるものでもよい。

また、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーでも、二種以上用いたコポリマーであってもよい。

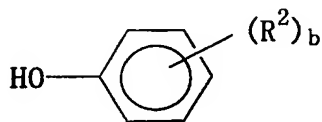
さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートが挙げられる。

末端停止剤としては、一般式 (2) で表される末端基が形成されるフェ

ノール化合物を使用すればよい。

すなわち、一般式（７）で表されるフェノール化合物で、 $R^2$ の記載は前記と同様である。



（７）

これらのアルキルフェノールとしては、フェノール、*p*-クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-*tert*-オクチルフェノール、*p*-キシルフェノール、*p*-ノニルフェノール、ドコシルフェノール、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、オクタコシルフェノール、トリアコンチルフェノール、ドトリアコンチルフェノール、テトラトリアコンチルフェノールなどを挙げるができる。

これらは一種でもよく、二種以上を混合したものでもよい。

また、これらのアルキルフェノールは、効果を損ねない範囲で他のフェノール化合物などを併用しても差し支えない。

なお、上記の方法によって製造される芳香族ポリカーボネートは、実質的に分子の片末端または両末端に一般式（２）で表される末端基を有するものである。

本発明３のポリカーボネート樹脂組成物において、一般式（２）の芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量は、０～９９．８質量％である。

芳香族ポリカーボネート樹脂を含有することにより、耐熱性および耐衝撃性が上昇する。

含有量を、９９．８質量％以下にすることにより、難燃性が十分となる。

また、高流動化のためには、芳香族ポリカーボネート樹脂の分子末端は、炭素数１０～３５のアルキル基であるものが好ましい。

分子末端を炭素数１０以上のアルキル基にすると、ポリカーボネート樹

脂組成物の流動性が向上する。

しかし、分子末端が炭素数35を超えるアルキル基では、耐熱性および耐衝撃性が低下する。

また、本発明1～3の樹脂組成物の(B)カーボンナノチューブは、炭素からなる、外径が0.5～120nmで、長さが500nm以上の円筒状の中空繊維状物質であり、好ましくは、外径が1～100nm、長さが800～15,000nmである。

カーボンナノチューブの外径が0.5nm未満では、分散が困難であり、導電性が低下する。

また、外径が120nmを超えると、成形品の外観が不良で、導電性も低下する。

カーボンナノチューブの長さが800nm未満であると、導電性が不十分である。

また、長さが15,000nmを超えると、成形品の外観が不良で、分散が困難となる。

本発明1～3の樹脂組成物の導電性および難燃性の観点より、カーボンナノチューブに不純物として含まれる非晶カーボン粒子は、20質量%以下が好ましい。

非晶カーボン粒子を20質量%以下にすることにより、導電性能が向上するとともに、成形時において樹脂に対し熱劣化防止効果がある。

本発明1のカーボンナノチューブの配合量は、0.05～20質量%であり、好ましい配合量は、0.3～15質量%である。

配合量を、0.05質量%以上にすることにより、熱可塑性樹脂組成物の導電性および難燃性が向上し、20質量%以下とすることにより、配合量に応じて性能が向上し、衝撃強度や成形性が上昇する。

本発明2のカーボンナノチューブの配合量は、0.1～20質量%であ

り、好ましい配合量は、0.3～15質量%である。

配合量を、0.1質量%以上にすることにより、熱可塑性樹脂組成物の導電性および難燃性が向上し、20質量%以下とすることにより、配合量に応じて性能が向上し、衝撃強度や成形性が上昇する。

本発明3のカーボンナノチューブの含有量は、0.1～30質量%であり、好ましい含有量は、0.1～15質量%である。

含有量を、0.1質量%以上とすることにより、ポリカーボネート樹脂組成物の導電性および難燃性が向上し、30質量%以下とすることにより、含有量に応じて性能が向上し、衝撃強度や成形性が上昇する。

本発明のカーボンナノチューブとしては、公知の種々のカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルを用いることができる。

カーボンナノチューブは、ゼオライトの細孔に鉄やコバルト系触媒を導入した触媒化学気相成長法（CCVD法）、気相成長法（CVD法）、レーザーアブレーション法、炭素棒・炭素繊維などを用いたアーク放電法などによって製造することができる。

カーボンナノチューブの末端形状は、必ずしも円筒状である必要はなく、例えば、円錐状など変形していても差し支えない。

また、カーボンナノチューブの末端が閉じた構造でも、開いた構造のどちらでも用いることができるが、好ましくは末端が開いた構造のものが良い。

カーボンナノチューブの末端が閉じた構造のものは、硝酸など化学処理をすることにより開口することができる。

さらに、カーボンナノチューブの構造は、多層でも単層でも良い。

本発明1の熱可塑性樹脂組成物の（C）難燃剤は、特に制限はなく、有機リン系化合物、ハロゲン非含有リン系化合物、シリコーン系化合物、ハロゲン系化合物、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩、窒素系

化合物、金属水酸化物、赤リン、酸化アンチモン、膨張性黒鉛など公知のものを、目的に応じて用いることができる。

ハロゲン系化合物としては、テトラブロモビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート（共）重合体やこれらのオリゴマー、デカブロモジフェニルエーテル、（テトラブロモビスフェノール）エポキシオリゴマー、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィンなどが挙げられる。

また、窒素系化合物としては、メラミン、アルキル基または芳香族基置換メラミンなど、金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

しかしながら、ハロゲン系難燃剤は比較的難燃化効率はやいが、成形時の有害ガスの発生、金型腐食の恐れや成形品の焼却時に有害物質を排出する恐れがあり、環境汚染、安全性の観点からハロゲンを含まない難燃剤が好ましい。

ハロゲンを含まない難燃剤としては、ハロゲン非含有有機リン系難燃剤がある。

有機リン系難燃剤としては、リン原子を有し、ハロゲンを含まない有機化合物であれば特に制限なく用いることができる。

中でも、リン原子に直接結合するエステル性酸素原子を1つ以上有するリン酸エステル化合物が好ましく用いられる。

有機リン系化合物以外のハロゲン非含有難燃剤としては、赤リンやシリコーン油、シリコーン樹脂などのシリコーン系難燃剤などがある。

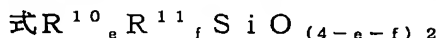
シリコーン系難燃剤としては、アルコキシ基、エポキシ基などの反応性基を含有する特定構造のシリコーン系化合物や繰り返し単位中の酸素量が異なる特定分子量のシリコーン樹脂などがある（特開平6-306265号公報、特開平6-336547号公報、特開平8-176425号公報



および特開平 10-139964 号公報などを参照)。

これらの非ハロゲン系難燃剤として、シリコン化合物やリン酸エステル化合物、赤リン(有機化合物、無機化合物などによる各種表面処理赤リン)が好ましく用いられる。

ここでシリコン化合物としては、種々の化合物があるが中でも、官能基含有シリコン化合物、例えば、官能基を有する(ポリ)オルガノシロキサン類であり、その骨格としては、



( $R^{10}$ は官能基含有基、 $R^{11}$ は炭素数 1~12 の炭化水素基、 $0 < e \leq 3$ 、 $0 \leq f < 3$ 、 $0 < e + f \leq 3$ )

で表される基本構造を有する重合体、共重合体である。

また、官能基としては、アルコキシ基、アリアルオキシ、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシル基、シアノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基などを含有するものである。

これら官能基としては、複数の官能基を有するシリコン化合物、異なる官能基を有するシリコン化合物を併用することもできる。

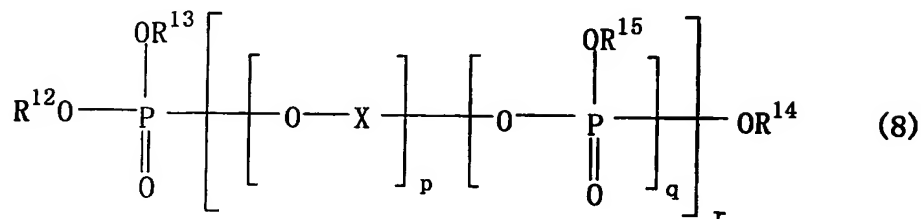
この官能基を有するシリコン化合物は、その官能基( $R^{10}$ )/炭化水素基( $R^{11}$ )が、通常 0.1~3、好ましくは 0.3~2 程度のものである。

これらシリコン化合物は液状物、パウダーなどであるが、熔融混練において分散性の良好なものが好ましい。

例えば、室温での粘度が 10~500,000 c s t (センチストークス)程度の液状のものが挙げられる。

シリコン化合物が官能基を有する場合には、シリコン化合物が液状であっても、組成物に均一に分散するとともに、成形時や成形品の表面にブリードすることが少ない特徴がある。

また、リン酸エステル化合物としては、特に制限はなく、ハロゲンを含まないものが好ましく、例えば、次式（８）



（式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、 $\text{X}$ は２価以上の有機基を表し、 $p$ は０または１であり、 $q$ は１以上の整数であり、 $r$ は０以上の整数を表す。）

で表わされるリン酸エステル化合物である。

式（８）において、有機基とは、置換されていても、いなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などである。

また、置換されている場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基などがある。

さらに、これらの置換基を組み合わせた基であるアリールアルコキシアルキル基など、またはこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、イオウ原子などにより結合して組合せたアリールスルホニルアリール基などを置換基としたものなどがある。

また、式（８）において、２価以上の有機基 $\text{X}$ としては、上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の１個以上を除いてできる２価以上の基を意味する。

例えば、アルキレン基、（置換）フェニレン基、多核フェノール類であるビスフェノール類から誘導されるものである。

好ましいものとしては、ビスフェノールＡ、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタ

レンなどがある。

リン酸エステル化合物は、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマーまたはこれらの混合物であってもよい。

具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノール-ジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、またはこれらの置換体、縮合物などが挙げられる。

ここで、市販のハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、例えば、大八化学工業株式会社製の、TPP〔トリフェニルホスフェート〕、TXP〔トリキシレニルホスフェート〕、PFR〔レゾルシノール(ジフェニルホスフェート)〕、CR-733S〔レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)〕、CR-741〔ビスフェノールAビスジフェニルホスフェート〕、PX200〔1,3-フェニレン-テトラキス(2,6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕、PX201〔1,4-フェニレン-テトラキス(2,6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕、PX202〔4,4'-ビフェニレン-テトラキス(2,6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕などを挙げるができる。

有機アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩としては、各種のものがあるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸または有機酸エステル

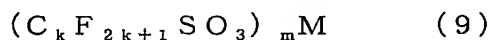
のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。

ここで、有機酸または有機酸エステルは、有機スルホン酸、有機カルボン酸などである。

一方、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムなど、また、アルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどである。中でも、ナトリウム、カリウム、セシウムの塩が好ましく用いられる。

また、その有機酸の塩は、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲンが置換されていてもよい。

上記各種の有機アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の中で、有機スルホン酸の場合、例えば、次式(9)



(式中、 $k$ は1～10の整数を示し、 $M$ はリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属、またはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属を示し、 $m$ は $M$ の原子価を示す。)

で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。

これらの化合物としては、例えば、特公昭47-40445号公報に記載されているものがこれに該当する。

式(9)において、パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などを挙げることができる。

特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

その他、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸；2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸；ジフェニルスルホン-3-スルホン酸；ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸；ナフタレントリスルホン酸などの有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などを挙げることができる。

また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSS-Na）なども用いることができる。

また、有機カルボン酸としては、例えば、パーフルオロギ酸、パーフルオロメタンカルボン酸、パーフルオロエタンカルボン酸、パーフルオロプロパンカルボン酸、パーフルオロブタンカルボン酸、パーフルオロメチルブタンカルボン酸、パーフルオロヘキサンカルボン酸、パーフルオロヘプタンカルボン酸、パーフルオロオクタンカルボン酸などを挙げることができ、これら有機カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が用いられる。アルカリ金属やアルカリ土類金属は前記と同じである。

本発明1の難燃剤の配合量は、（A）熱可塑性樹脂および（B）カーボンナノチューブの合計量100質量部に対して、0.05～30質量部であり、好ましくは0.1～15質量部である。

配合量が0.05質量部未満では、目標とする難燃性（V-0）が得られない。

また、配合量が30質量部を超えると、衝撃強度などの物性が低下する。

本発明1の熱可塑性樹脂組成物の（C）ポリフルオロオレフィン樹脂は、難燃性試験などにおける燃焼時の熔融滴下防止を目的に使用される。

ここで、ポリフルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、例えば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオ

ロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。

好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000～10,000,000である。

本発明1で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られている全ての種類のものを用いることができる。

なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い熔融滴下防止性を付与することができる。

フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。

その具体例としては、例えば、テフロン6-J（三井・デュポンフロロケミカル社製）、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201（ダイキン工業社製）、CD076（旭硝子フロロポリマーズ社製）などを挙げるることができる。

また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えば、アルゴフロンF5（モンテフルオス社製）、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100（ダイキン工業社製）などを挙げるることができる。

これらのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。

上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、6.9～689.5 kPaの圧力下、温度0～200℃、好ましくは20～100℃で重合させることによって得られる。

ポリフルオロオレフィン樹脂の配合量は、(A) 熱可塑性樹脂および (B) カーボンナノチューブの合計量 100 質量部に対して、0～2 質量部であり、好ましくは 0.05～1 質量部である。

配合量を 0.05 質量部以上とすることにより、目的とする難燃性における熔融滴下防止性が十分となる。

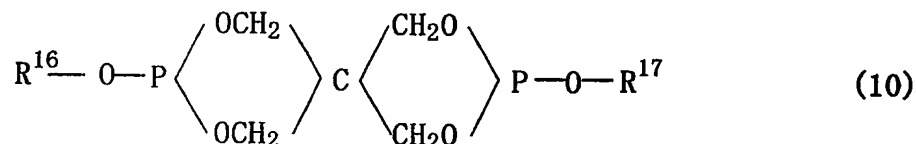
また、配合量を 2 質量部以下とすることにより、配合量に見合った効果が得られ、耐衝撃性および成形品外観に好影響を与える。

従って、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度および肉厚などにより、使用量などを考慮して適宜決定することができる。

本発明 2 の熱可塑性樹脂組成物のリン系化合物（すなわち、リン系難燃剤）としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィンなどが挙げられる。

リン酸エステル系化合物としては、例えば、本発明 1 で述べた化合物などが挙げられる。

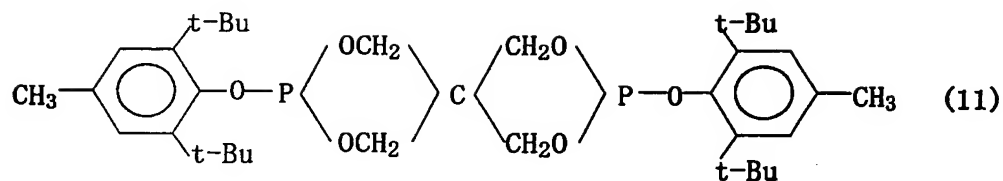
亜リン酸エステルとしては、一般式 (10)



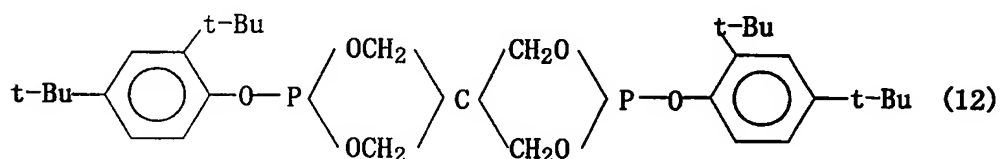
（式中、 $\text{R}^{16}$  および  $\text{R}^{17}$  は、それぞれ水素、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示す。尚、シクロアルキル基およびアリール基は、アルキル基で置換されていてもよい。）

で表わされるものである。

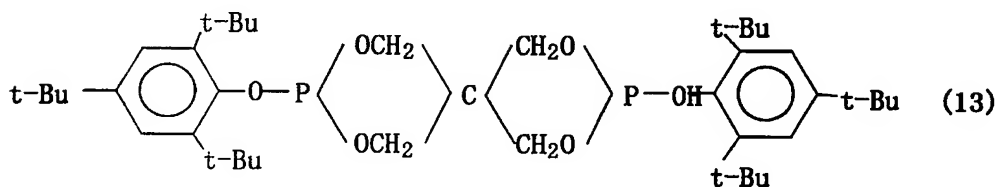
具体的には式 (11) [アデカスタブ PEP-36：旭電化工業（株）製]、



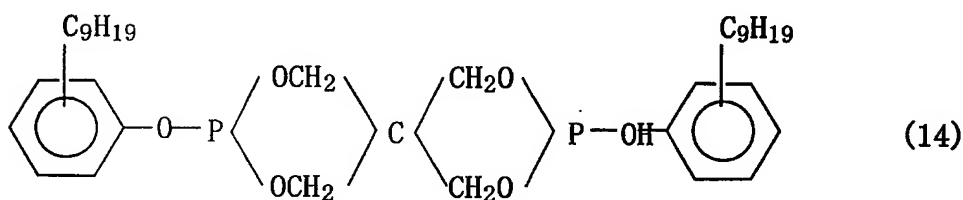
式 (12)



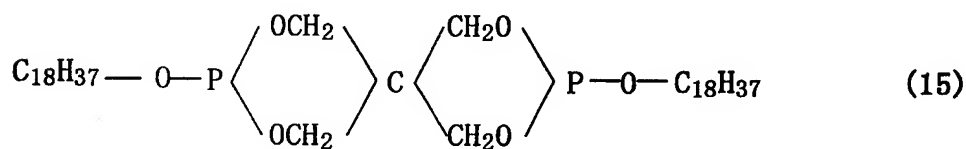
式 (13)



式 (14)



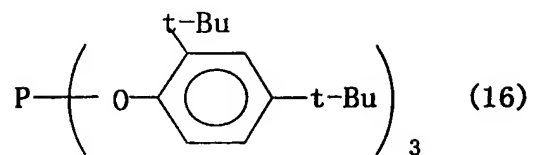
式 (15)



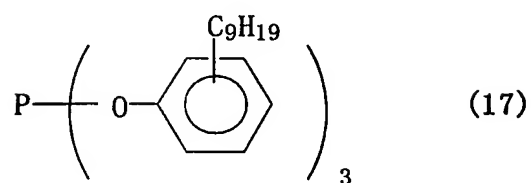
の化合物を例示することができる。

さらに、上記以外のホスファイト系化合物としては、式 (16)

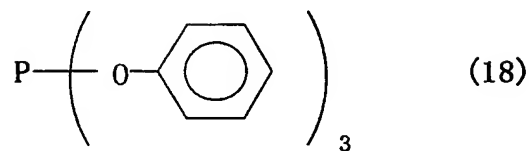




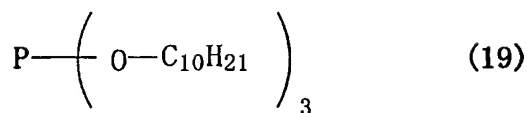
式 (17)



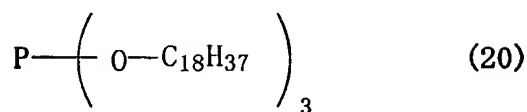
式 (18)



式 (19)

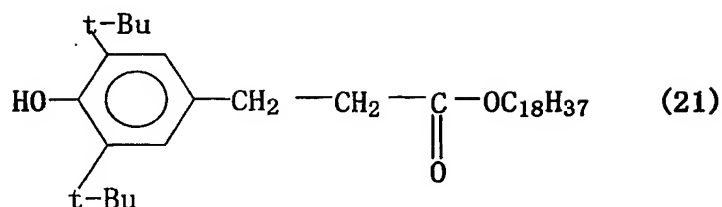


式 (20)

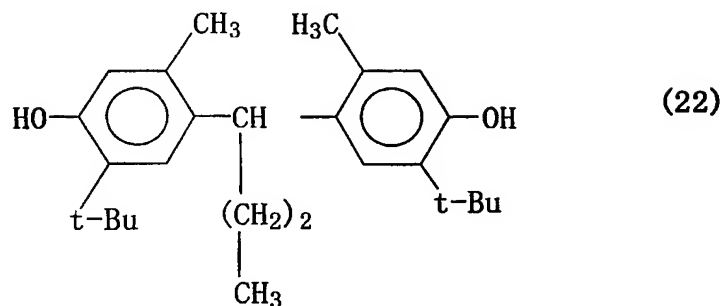


などを例示することができる。

本発明 2 の熱可塑性樹脂組成物のフェノール系化合物（すなわち、フェノール系難燃剤）としては、様々なものがあるが、具体的には、式（21）〔イルガノックス 1076：チバスペシヤリティ社製〕



または、式 (22)



の化合物などを例示することができる。

本発明 2 の熱可塑性樹脂組成物のエポキシ系化合物（すなわち、エポキシ系難燃剤）としては、分子内に少なくとも 1 つ以上のエポキシ基を有する化合物であり、ハロゲンを含まないものが好ましい。

具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、エポキシブチルステアレート、エポキシオクチルステアレート、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、p-ブチルフェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、ネオヘキセンオキシド、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン系共重合体、エポキシ化水素化スチレン-ブタジエン系共重合体、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール

ルー S 型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、3, 4-エポキシシクロヘキサメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（ダイセル化学社製、2021P）および3, 4-エポキシシクロヘキシルグリシジルエーテルなどの脂環式エポキシ化合物などを挙げるができる。

これらは、単独で用いても、2種以上混合して用いることもできる。

本発明2の熱可塑性樹脂組成物のイオウ系化合物（すなわち、イオウ系難燃剤）としては、特に制限はないが、具体例としては、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-メチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ビス2-メチル-4-(3-n-アルキル ( $C_{12}$  または  $C_{14}$ ) チオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニルサルファイド、テトラキス[メチレン-3-(ヘキシルチオ)プロピオネート]メタン、テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン、テトラキス[メチレン-3-(オクタデシルチオ)プロピオネート]メタン、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールなどが挙げられる。

リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物およびイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物の配合量としては、(A) 熱可塑性樹脂および (B) カーボンナノチューブの合計量100質量部に対して、0.005~2質量部であり、好ましくは0.01~1質量部である。

配合量が0.005質量部未満では、目標とする難燃性(V-0)が得られない。

また、配合量が2質量部を超えると、衝撃強度などの物性が低下する。

本発明3のポリカーボネート樹脂組成物の(E)ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、フィブリル形成能を有する平均分子量500,000以上のポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと略称する。)であり、熔融滴下防止効果を有し、高い難燃性を付与することができる。

その平均分子量は500,000以上であることが必要であり、好ましくは500,000~10,000,000、さらに好ましくは1,000,000~10,000,000である。

フィブリル形成能を有するPTFEとしては、特に制限はないが、具体的には、テフロン6-J(三井・デュポンフロロケミカル社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201、ポリフロンMPAFA-100(ダイキン工業社製)、CD076(旭硝子フロロポリマーズ社製)およびアルゴフロンF5(モンテフルオス社製)などを挙げることができる。

上記のようなフィブリル形成能を有するPTFEは、例えば、テトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、7~700kPaの圧力下、温度0~200℃、好ましくは20~100℃で重合させることによって得ることができる。

PTFEの含有量は、(A1)成分、(A2)成分および(B)成分の合計量100質量部に対して、0~2質量部であり、好ましくは0.05~1質量部である。

PTFEを含有することにより、目的とする難燃性における熔融滴下防止性が十分となる。

含有量が2質量部を超えると、耐衝撃性が低下するとともに成形品外観が不良である。

従って、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度および肉厚により、使用量などを考慮して適宜決定することができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

〔性能評価方法〕

- (1) I Z O D (アイゾット衝撃強度) : A T M D 2 5 6 に準拠、23℃ (肉厚 1 / 8 インチ)、単位 :  $\text{kJ} / \text{m}^2$
- (2) 曲げ弾性率 : A S T M D - 7 9 0 に準拠 (試験条件など : 23℃、4 mm)、単位 : M P a
- (3) 体積固有抵抗値 : J I S K 6 9 1 1 に準拠 (試験平板 : 80 × 80 × 3 mm)
- (4) 難燃性 U L 9 4 燃焼試験に準拠 (試験片厚み : 1.5 mm、3.0 mm)
- (5) メルトインデックス (M I) : J I S K 7 2 1 0 に準拠 (300℃、1.2 kg 荷重)

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 5

表 1 および表 2 に示す割合で各成分を配合〔(A) 成分と (B) 成分は質量%、(C 1) 成分および (C 2) 成分は、(A) 成分と (B) 成分からなる樹脂 100 質量部に対する質量部で示す。〕し、ベント式二軸押出成形機 (機種名 : T E M 3 5、東芝機械社製) に供給し、280℃で熔融混練し、ペレット化した。

なお、全ての実施例および比較例において、安定剤としてリン系酸化防止剤 P E P 3 6 を 0.1 質量部配合した。

得られたペレットを、120℃で10時間乾燥した後、成形温度 280℃、(金型温度 80℃) で射出成形して試験片を得た。

得られた試験片を用いて性能を上記各種試験によって評価し、その結果

を表 1 および表 2 に示した。

用いた配合成分を次に示す。

〔配合成分〕

(A) ポリカーボネート樹脂 PC : FN1900A (出光石油化学社製)、  
粘度平均分子量 = 19,500、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン  
樹脂 ABS : AT-05 (A&L 社製)

(B) カーボンナノチューブ 2 : マルチウォール、直径 10 ~ 30 nm、  
長さ 1,000 ~ 10,000 nm、両端開口、非晶カーボン粒子量 15  
質量% (サンナノテック社製)、カーボンナノチューブ 2 : マルチウォール、  
直径 50 ~ 100 nm、長さ 1,000 ~ 10,000 nm、両端開口、非晶カーボン粒子量 15 質量% (サンナノテック社製)

(C1) リン酸エステル : ビスフェノール A ビスジフェニルホスフェート  
(CR741、大八化学社製)、金属塩 : ポリスチレンスルホン酸ナトリウム  
(PSS-Na、ライオン社製)、シリコーン : ビニル基メトキシ基  
含有メチルフェニルシリコーン、KR219 (信越化学工業社製)、粘度  
= 18 cSt、TBAオリゴマー (テトラブロモビスフェノール A オリゴ  
マー) : FG7500 (帝人化成株式会社製)、

(C2) PTFE : CD076 (旭硝子フロロポリマーズ社製)

表 1 および表 2 より下記のことが判明した。

1. (B) カーボンナノチューブの配合量により導電性が上昇する。また、  
(B) 成分の直径が大きくなると弾性率が向上する。
2. (B) 成分または (C) 難燃剤のみでは、難燃性が低く、(B) 成分  
と (C) 成分の組合せにより高い難燃性が得られる。

表 1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配 合 割 合	(A)	PC	97	97	99.5	70	50
		ABS	—	—	—	20	40
	(B)	カーボンナチューフ*1	3	—	0.5	—	10
		カーボンナチューフ*2	—	3	—	10	—
	(C1)	リン酸エステル	—	—	—	10	—
		金属塩	—	—	0.1	—	—
		シリコン	1	1	—	—	—
		TBAオリコマー	—	—	—	—	10
	(C2)	PTFE	—	—	—	0.1	0.3
	評 価	IZOD衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>	75	75	85	55	40
		曲げ弾性率 MPa	2400	2800	2100	3700	3200
		体積固有抵抗値	1×10E2	3×10E3	2×10E11	1.2	4×10E2
		難燃性 1.5mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

表 2

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配 合 割 合	(A)	PC	97	100	99.5	99.5	70
		ABS	—	—	—	—	20
	(B)	カーボンナチューブ <sup>*</sup> 1	3	—	0.5	—	—
		カーボンナチューブ <sup>*</sup> 2	—	—	—	—	10
	(C1)	リン酸エステル	—	—	—	—	—
		金属塩	—	—	—	0.1	—
		シリコン	—	1	—	—	—
		フ <sup>*</sup> ロム	—	—	—	—	—
	(C2)	PTFE	—	—	—	—	0.1
評 価	IZOD衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>		75	80	85	85	55
	曲げ弾性率 MPa		2400	2100	2100	2100	3300
	体積固有抵抗値		2×10E3	>10E16	2×10E13	>10E16	0.5
	難燃性 1.5mm		V-2	V-2	V-2	V-2	NG

実施例 6 ～ 1 1 および比較例 6 ～ 1 0

表 3 および表 4 に示す割合で各成分を配合〔(A)成分と(B)成分は質量%、(D)成分は、(A)成分と(B)成分からなる樹脂 100 質量部に対する質量部で示す。〕し、ベント式二軸押出成形機（機種名：TEM35、東芝機械社製）に供給し、280℃で溶融混練し、ペレット化した。

得られたペレットを、120℃で10時間乾燥した後、成形温度280℃、（金型温度80℃）で射出成形して試験片を得た。

得られた試験片を用いて性能を上記各種試験によって評価し、その結果を表 3 および表 4 に示した。



用いた配合成分を次に示す。

〔配合成分〕

(A) ポリカーボネート樹脂 PC : FN1900A (出光石油化学社製)、  
粘度平均分子量 = 19,500、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 ABS : AT-05 (A&L社製)

(B) カーボンナノチューブ 1 : マルチウォール、直径 10 ~ 30 nm、  
長さ 1 ~ 10  $\mu$ m、両端開口、非晶カーボン粒子量 15 質量% (サンナノ  
テック社製)、カーボンナノチューブ 2 : マルチウォール、直径 50 ~ 1  
00 nm、長さ 1 ~ 10  $\mu$ m、両端開口、非晶カーボン粒子量 15 質量%  
(サンナノテック社製)

(D) リン系化合物 1 : アデカスタブ PEP36 [旭電化工業 (株) 製]、  
リン系化合物 2 : P-EPQ (クラリアント社製)、フェノール系化合  
物 : イルガノックス 1076 (チバスペシャリティ社製)、エポキシ系化  
合物 : 2021P (ダイセル化学社製)、イオウ系化合物 : AO412S  
[旭電化工業 (株) 製]

表 3 および表 4 より下記のことが判明した。

1. (A) ポリカーボネート樹脂単独では、難燃性および導電性が不良である。
2. (B) カーボンナノチューブの配合量により導電性および弾性率が上昇する。また、(B) 成分の直径が大きくなると弾性率が向上する。
3. (C) 成分を配合しないと、難燃性および導電性が不良で、成形品にシルバーが発生する。(C) 成分の配合量が多いと衝撃強度が低下する。

表 3

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
配 合 割 合	(A)	PC	99.5	97	97	87	50
		ABS	0	0	0	10	40
	(B)	カーボンナノチューブ*1	0.5	3	0	3	10
		カーボンナノチューブ*2	0	0	3	0	0
	(D)	リン系化合物 1	0	0.3	0.1	0	0
		リン系化合物 2	0.1	0	0	0.02	0
		フェノール系化合物	0	0.3	0	0	0
		エポキシ系化合物	0	0	0.3	0	0.3
		イタリ系化合物	0	0	0.1	0	0
評 価	IZOD 衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>		85	75	75	65	12
	曲げ弾性率 MPa		2100	2400	2800	3500	3400
	体積固有抵抗値		2×10E13	2×10E3	3×10E3	0.3	6×10E2
	成形外観		問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
	難燃性 3.0mm		V-0	V-0	V-0	V-0	V-1

表 4

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
(A)	PC	100	99.5	90	75	87
	ABS	0	0	0	0	10
(B)	カーボ*ソナ/チューブ*1	0	0.5	3	0	3
	カーボ*ソナ/チューブ*2	0	0	0	25	0
(D)	リン化合物 1	0	0	0	0	0
	リン化合物 2	0	0	0	0	0
	フェノール系化合物	0	0	0	0	0
	エポ*キシ化合物	0	0	0	0.3	0
	イソ化合物	0	0	0	0	0
評 価	IZOD衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>	85	40	15	8	40
	曲げ弾性率 MPa	2100	2250	2500	4200	2500
	体積固有抵抗値	>10E16	>10E16	1×10E5	5	4×10E4
	成形外観	問題なし	シルハ* -	シルハ* -	シルハ* -	問題なし
	難燃性 3mm	V-2	V-2	V-2	V-0	V-1

実施例 12～16 および比較例 11～14

表 5 および表 6 に示す割合で各成分を配合〔(A1) 成分、(A2) 成分、(B) 成分および (E) 成分は、質量%で示す。〕し、ペント式二軸押出成形機（機種名：TEM35、東芝機械社製）に供給し、280℃で熔融混練し、ペレット化した。

なお、すべての実施例および比較例において、安定剤としてリン系酸化防止剤 PEP36 を 0.1 質量部配合した。

得られたペレットを、120℃で10時間乾燥した後、成形温度280℃、（金型温度80℃）で射出成形して試験片を得た。

得られた試験片を用いて性能を上記各種試験によって評価し、その結果を表 5 および表 6 に示した。

用いた配合成分を次に示す。

〔配合成分〕

(A1) 芳香族ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 PC-PDMS：下記参考例 1 で調製したものを使用した。粘度平均分子量；17,000、PDMS 含有率；4.0 質量%

(A2) 芳香族ポリカーボネート樹脂 PC-1：FN1700A（出光石油化学社製）、粘度平均分子量＝17,500。分子末端は *p-tert*-ブチルフェノール、芳香族ポリカーボネート樹脂 PC-2：下記参考例 2 で調製したものを使用した。粘度平均分子量＝17,500。分子末端は *p-n*-ドデシルフェノール

(B) カーボンナノチューブ 1：マルチウォール、直径 10～30 nm、長さ 1,000～10,000 nm、両端開口、非晶カーボン粒子量 15 質量%（サンナノテック社製）、カーボンナノチューブ 2：マルチウォール、直径 50～100 nm、長さ 1,000～10,000 nm、両端開口、非晶カーボン粒子量 15 質量%（サンナノテック社製）

(E) PTFE : CD076 (旭硝子フロロポリマーズ社製)

表5および表6より下記のことが判明した。

1. (A1) PC-PDMS 単独では、難燃性が不良で、導電性も付与することができない。
2. (A2) PC 単独では、難燃性がなく、導電性も付与することができない。また、アルキル末端基が長いポリカーボネート樹脂では、他の特性を保持したまま、流動性が向上する。
3. (B) カーボンナノチューブの含有量により導電性が上昇するが、含有量が多いと、衝撃強度が低下する。(B) 成分の直径が大きくなると弾性率が向上する。
4. (E) PTFE を含有することにより、高い衝撃強度を保持したまま、難燃性が向上し、導電性も付与することができる。

表 5

			実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
配 合 割 合	(A1)	PC-PDMS	99.5	50	50	90	50
	(A2)	PC-1	—	47	47	—	—
		PC-2	—	—	—	—	47
	(B)	カーボンナノチューブ <sup>*</sup> 1	0.5	3	—	—	3
		カーボンナノチューブ <sup>*</sup> 2	—	—	3	10	—
	(E)	PTFE	—	0.3	0.1	0.1	0.3
評 価	IZOD衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>		85	75	70	60	70
	曲げ弾性率 MPa		2100	2400	2800	3500	2400
	体積固有抵抗値		5×10E13	8×10E2	1×10E3	0.08	5×10E2
	難燃性	3.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		1.5mm	—	V-0	V-0	V-0	V-0
	MI (300℃、1.2kg)		18	16	17	16	22

表 6

			比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
配 合 割 合	(A1)	PC-PDMS	100	—	—	65
	(A2)	PC-1	—	99.5	97	—
	(B)	カーボンナチューブ*1	—	0.5	3	—
		カーボンナチューブ*2	—	—	—	35
	(E)	PTFE	—	—	0.3	0.3
評 価	IZOD衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>		85	40	15	5
	曲げ弾性率 MPa		2100	2250	2500	4500
	体積固有抵抗値		>10E16	>10E16	1×10E5	0.1
	難燃性	3.0mm	V-2	V-2	NG	V-0
		1.5mm	—	—	NG	V-0
	MI(300℃、1.2kg)		18	17	16	12

#### 参考例 1 (PC-PDMS 共重合体の製造)

##### ① PCオリゴマーの製造

400リットルの5質量%水酸化ナトリウム水溶液に、60kgのビスフェノールAを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

次いで、室温に保持したビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/時間の流量で、また、塩化メチレンを69リットル/時間の流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。

ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25℃に保った。

また、排出液のpHは10～11となるように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン相（220リットル）を採取して、PCオリゴマー（濃度317g／リットル）を得た。

ここで得られたPCオリゴマーの重合度は2～4であり、クロロホーマイト基の濃度は0.7規定であった。

## ②末端変性ポリカーボネートの製造

内容積50リットルの攪拌付き容器に、上記①で得られたPCオリゴマー10リットルを入れ、p-ードデシルフェノール（分岐状ドデシル基含有）〔油化スケネクタディ社製〕162gを溶解させた。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム53g、水1リットル）とトリエチルアミン5.8ミリリットルを加え、1時間、300rpmで攪拌し、反応させた。

その後、上記系にビスフェノールAの水酸化ナトリウム溶液（ビスフェノールA：720g、水酸化ナトリウム412g、水5.5リットル）を混合し、塩化メチレン8リットルを加え、1時間500rpmで攪拌し、反応させた。

反応後、塩化メチレン7リットルおよび水5リットルを加え、10分間、500rpmで攪拌し、攪拌停止後静置し、有機相と水相を分離した。

得られた有機相を5リットルのアルカリ（0.03規定-NaOH）、5リットルの酸（0.2規定-塩酸）および5リットルの水（2回）の順で洗浄した。

その後、塩化メチレンを蒸発させ、フレーク状のポリマーを得た。

粘度平均分子量は17,500であった。

## ③反応性PDMSの製造

1,483gのオクタメチルシクロテトラシロキサン、96gの1,1,



3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび35 gの86%硫酸を混合し、室温で17時間攪拌した。

その後、油相を分離し、25 gの炭酸水素ナトリウムを加え1時間攪拌した。

濾過した後、150℃、3 torr ( $4 \times 10^2$  Pa) で真空蒸留し、低沸点物を除き油状物を得た。

60 gの2-アリルフェノールと0.0014 gの塩化白金-アルコール錯体としてのプラチナとの混合物に、上記②で得られた油状物294 gを90℃の温度で添加した。

この混合物を90～115℃の温度に保ちながら3時間攪拌した。

生成物を塩化メチレンで抽出し、80%の水性メタノールで3回洗浄し、過剰の2-アリルフェノールを除いた。

その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で115℃に加熱して溶剤を留去した。

得られた末端フェノールPDMSは、NMRの測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰り返し数は30であった。

#### ④ PC-PDMS 共重合体の製造

上記③で得られた反応性PDMS 182 gを塩化メチレン2リットルに溶解させ、上記①で得られたPCオリゴマー10リットルを混合した。

そこへ、水酸化ナトリウム26 gを水1リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン5.7 ccを加え、500 rpmで室温にて1時間攪拌、反応させた。

反応終了後、上記反応系に、5.2重量%の水酸化ナトリウム水溶液5リットルにビスフェノールA 600 gを溶解させたもの、塩化メチレン8リットルおよびp-tert-ブチルフェノール96 gを加え、500 rpmで室温にて2時間攪拌、反応させた。

反応後、塩化メチレン 5 リットルを加え、さらに、水 5 リットルで水洗、0.03 規定水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルでアルカリ洗浄、0.2 規定塩酸 5 リットルで酸洗浄、および水 5 リットルで水洗 2 回を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体を得た。

得られた PC-PDMS 共重合体を 120℃で 24 時間真空乾燥した。粘度平均分子量は 17,000 であり、PDMS 含有率は 4.0 質量%であった。

なお、粘度平均分子量、PDPS 含有率は下記の要領で行った。

(1) 粘度平均分子量 ( $M_v$ )

ウベローデ型粘度計にて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度  $[\eta]$  を求めた後、次式にて算出した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

(2) PDMS 含有率

$^1\text{H-NMR}$  で 1.7 ppm に見られるビスフェノール A のイソプロピルのメチル基のピークと、0.2 ppm に見られるジメチルシロキサン のメチル基のピークとの強度比により計算した。

参考例 2 (末端 p-n-ドデシルフェノールポリカーボネート樹脂の製造)

内容積 50 リットルの攪拌付き容器に、参考例 1 で得られた PC オリゴマー 10 リットルを入れ、p-n-ドデシルフェノール 162 g を溶解させた。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム 53 g、水 1 リットル) とトリエチルアミン 5.8 cc を加え、1 時間 300 rpm で攪拌し、反応させた。

その後、上記系にビスフェノール A の水酸化ナトリウム溶液 (ビスフェ

ノール：720 g、水酸化ナトリウム412 g、水5.5リットル)を混合し、塩化メチレン8リットルを加え、1時間500rpmで攪拌し、反応させた。

反応後、塩化メチレン7リットルおよび水5リットルを加え、10分間500rpmで攪拌し、攪拌停止後静置し、有機相と水相を分離した。

得られた有機相を5リットルのアルカリ(0.03規定-NaOH)、5リットルの酸(0.2規定-塩酸)および5リットルの水(2回)の順で洗浄した。

その後、塩化メチレンを蒸発させ、フレーク状のポリマーを得た。

粘度平均分子量は17,500であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明1および本発明2の熱可塑性樹脂組成物は、難燃性、衝撃性、導電性および成形外観などに優れている。

本発明3のポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性、衝撃性、導電性および成形外観などに優れている。

また、カーボンの脱落による半導体などの汚染を起こすことがない。

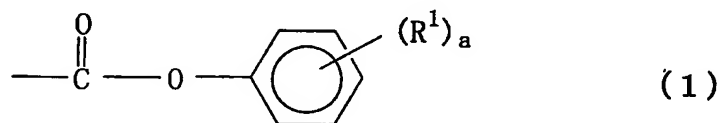
従って、OA機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器のハウジングまたは部品、さらには自動車部品などその応用分野の拡大が期待される。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 熱可塑性樹脂 80～99.95質量%および(B)カーボンナノチューブ 0.05～20質量%からなる、(A)成分および(B)成分の合計量100質量部に対して、(C)難燃剤 0.05～30質量部およびポリフルオロオレフィン樹脂 0～2質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

2. (A) 熱可塑性樹脂 80～99.9質量%および(B)カーボンナノチューブ 0.1～20質量%からなる、(A)成分および(B)成分の合計量100質量部に対して、(D)リン系化合物(すなわち、リン系難燃剤)、フェノール系化合物(すなわち、フェノール系難燃剤)、エポキシ系化合物(すなわち、エポキシ系難燃剤)およびイオウ系化合物(すなわち、イオウ系難燃剤)から選ばれる一種以上の化合物(難燃剤) 0.005～2質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

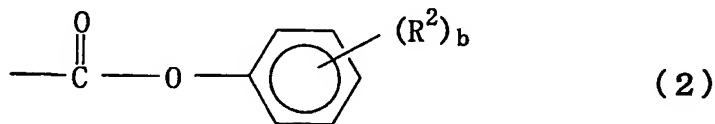
3. (A1) 一般式(1)



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～35のアルキル基を示し、 $a$ は0～5の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 0.1～99.9質量%、

(A2) 一般式(2)



(式中、 $R^2$ は炭素数1～35のアルキル基を示し、 $b$ は0～5の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂0～99.8質量%、

(B) カーボンナノチューブ0.1～30質量%からなり、(A1)成分、(A2)成分および(B)成分の合計量100質量部に対して、(E)ポリテトラフルオロエチレン樹脂0～2質量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

4. 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. 熱可塑性樹脂が、2種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイである請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. ポリマーアロイが、ポリカーボネート樹脂およびスチレン系樹脂からなる請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が20質量%以下で、直径が0.5～120nm、長さが500nm以上である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. 難燃剤が、塩素原子および臭素原子を含まないことを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10. 難燃剤が、リン系難燃剤および／またはシリコン系難燃剤である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

11. 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物の成形品。

12. 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

13. 熱可塑性樹脂が、2種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイである請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
14. ポリマーアロイが、ポリカーボネート樹脂およびスチレン系樹脂からなる請求項13に記載の熱可塑性樹脂組成物。
15. カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が20質量%以下で、直径が0.5～120nm、長さが500nm以上である請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
16. カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
17. リン系化合物が、亜リン酸エステルであることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
18. 請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物の成形体。
19. 芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のポリオルガノシロキサンが、ポリジメチルシロキサン(PDMS)骨格である請求項3に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
20. ポリジメチルシロキサン(PDMS)の含有量が0.1～10質量%である請求項19に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
21. 芳香族ポリカーボネート樹脂の分子末端が炭素数10～35のアルキル基である請求項3に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
22. カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が20質量%以下で、直径が0.5～120nm、長さが500nm以上である請求項3に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
23. カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする請求項3に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
24. 請求項3に記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K3/04, C08K5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  A	WO 00/69958 A1 (ATOFINA RES) 200 0.11.23, 特許請求の範囲、実施例 & JP '2000-544356 A, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1054036 A1 & EP 1181331 A1 & US 6331265 B1	1, 2, 5, 7-11, 13, 15-18 3, 4, 6, 12, 14, 19-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.04.03

国際調査報告の発送日

13.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保



4J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 1052654 A1 (UNION CARBIDE CH EM & PLASTICS TECHNOLOGY) 2000. 11.15, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2000-357419 A, 特許請求の範囲、実施例	1, 2, 5, 7-11, 13, 15-18 3, 4, 6, 12, 14, 19-24
PX	JP 2003-12939 A (東レ株式会社) 2003. 0 1.15, 特許請求の範囲、第【0014】-【0016】段落、第【003 2】段落、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 7-11, 13, 15-18
EX	JP 2003-55544 A (三菱エンジニアリングプラスチ ックス株式会社) 2003. 02. 26, 特許請求の範囲、第【0052】-【0055】段落、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 7-11, 13, 15-18



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**